

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



552/65

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090032 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 13/00,
5/5425, 5/14, 5/13, 5/372, 5/51, 5/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000532

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2004 (23.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 845.1 11. April 2003 (11.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): REHAU AG + CO [DE/DE]; Rheniumhaus, 95111
Rehau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEFFL, Udo
[DE/DE]; Kehrleiten 24, 95466 Weidenberg (DE).
BÖHM, Volker [DE/DE]; Einzelstrasse 8, 95234 Spar-
neck (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYOLEFIN TUBE

(54) Bezeichnung: POLYOLEFINROHR

(57) Abstract: Silane cross-linked polyolefin tubes are used for drinking water and/or water for industrial use, are resistant to a chlo-
rine content ranging from 0.1 to 5 ppm, have a minimum degree of cross-linking of 60 %, are produced according to the single-stage
process, and are comprised of the following polyolefin composition: (A) a polyolefin; (B) a mixture consisting of an organic silane
of general formula RSiX₃ (B1), of a radical-generating constituent (B2), and of a catalyst (B3); (C) a stabilizer mixture consisting
of a high-molecular, phenolic constituent (C1) having a high melting point, of a sulfur-containing constituent (C2), of a phospho-
rous-containing processing stabilizer (C3), and of a metal deactivator (C4).

(57) Zusammenfassung: Silanvernetztes Polyolefinrohr für die Anwendung Trink- und/oder Nutzwasser, die beständig sind gegen
einen Chlorgehalt zwischen 0,1 und 5 ppm, die einen Mindestvernetzungsgrad von 60 % aufweisen und nach dem Einstufenverfahren
hergestellt sind, bestehen aus folgender Polyolefinzusammensetzung: (A) einem Polyolefin, (B) einer Mischung aus einem organi-
schen Silan der allgemeinen Formel RSiX₃, (B1) einer radikalerzeugende Komponente (B2) und einem Katalysator (B3), (C) einer
Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen, phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen
Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4)

WO 2004/090032 A1

Polyolefinrohr

Die vorliegende Erfindung betrifft ein silanvernetztes, chlorbeständiges Polyolefinrohr, das über das sogenannte Einstufen-Silan-Verfahren hergestellt wurde.

5 Kunststoffrohrleitungen werden aus einer Vielzahl von Polymerwerkstoffen hergestellt.

Im Bereich der thermoplastischen Rohrmaterialien setzt man insbesondere Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyethylen, Polybutylen oder vernetzte Polyolefine ein.

10 Die Vernetzung der Polyolefine kann chemisch oder physikalisch erfolgen. Wie beispielsweise von H. U. Voigt "Über das Vernetzen von Polyolefinen" in Kautschuk, Gummi, Kunststoff 34. Jahrgang, Nr. 3/1981, S. 197 ff beschrieben, unterscheidet man bei den technisch bedeutsamen Vernetzungstechnologien zwischen Strahlenvernetzung, Peroxidvernetzung und Silanvernetzung.

15 Das letztgenannte Verfahren hebt sich von den anderen Vernetzungsmethoden vor allem durch die Prozeßtechnik ab: In einem ersten Verfahrensschritt werden zunächst Polymer-kettenradikale mit Hilfe üblicher Radikalinitiatoren erzeugt, an die in einem zweiten Verfahrensschritt die Silanmoleküle mit ihrer Vinylfunktion addiert werden. Derartige silangepfropften Polymere sind noch thermoplastisch verarbeitbar.

20 Die eigentliche Vernetzung findet dann nach der Formgebung durch eine Silankondensationsreaktion in Gegenwart von Wärme und Feuchtigkeit statt.

Dieses sogenannte Zweistufen-Silan-Verfahren ist in der US 3646155 beschrieben.

25 Dem gegenüber beschreibt die GB 1526398 das sogenannten Einstufen-Silan-Verfahren. Dabei werden alle Additive gleichzeitig mit dem Polymer in einen speziell ausgelegten Extruder dosiert und daraus online das gewünschte Extrudat erzeugt.

Anschließend erfolgt wiederum die Vernetzung in Gegenwart von Wärme und Feuchtigkeit.

- 2 -

Eine Anwendung des Einstufen-Silan-Verfahrens insbesondere für Trinkwasserrohre in den USA wird in US 6284178 beschrieben. Dabei wird durch die Verwendung von maximal 1.8 Gewichtsprozent Silan/Peroxid/Katalysatormischung und Einstellung einer Vernetzungsdauer von größer 4 Stunden ein Restmethanolgehalt im Rohr kleiner 12.2 ppm erreicht. Über eine chlorbeständige Ausstattung dieses silanvernetzten Polyethylenrohres mit speziellen Stabilisatoren wird nichts berichtet. Vielmehr weist die in US 6284178 beschriebene Kombination aus Irganox B215 und Irganox 1010 aus US 6284178 – aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der phenolischen Komponente – eine viel zu niedrige Extraktionsbeständigkeit gegen gechlortes Wasser auf.

Diese verhindert eine Anwendung des nach US 6284178 hergestellten Silanrohres in der Praxis.

Der Grund liegt darin, dass das Trinkwasser in den USA zur Desinfektion mit einer gegenüber europäischen Verhältnissen höheren Dosis Chlor versehen wird. Wie dem Fachmann bekannt, kann Chlorwasser bei entsprechendem pH-Wert Hypochlorige Säure HOCl erzeugen, welche stark oxidierend wirkt und so zum vorzeitigen Versagen des Rohres führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein silanvernetztes Polyolefinrohr – hergestellt in einem Einstufen-Prozeß - zur Verfügung zu stellen, das bei einem Chlorgehalt zwischen 0.1 und 5 ppm chlorbeständig ist, einen Mindestvernetzungsgrad von 60% aufweist und die Standardspezifikationen für vernetzte Polyethylenrohre, festgehalten in den verschiedenen ASTM und NSF-Normen, erfüllt.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe durch ein Rohr mit einer Polyolefinzusammensetzung, umfassend:

- (A) ein Polyolefin
- (B) eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel RSiX_3 , einer radikalerzeugenden Komponente und einem Katalysator
- (C) einer Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente, einer schwefelhaltigen Komponente, einem phosphorhaltigen Verarbeitungstabilisator und einem Metalldesaktivator.

Hauptschwierigkeit bei der Lösung der Aufgabe war die Tatsache, dass sich die zugesetzten Stabilisatoren und die radikalerzeugenden Komponenten in dem reaktiven Extrusionsprozess gegenseitig beeinflussen und so den Endvernetzungsgrad und die Reststabilisierung im Rohr nach der Verarbeitung im negativen Sinne verändern.

- 5 Die Höhe der Reststabilisierung ist jedoch entscheidend für eine gute Chlorbeständigkeit und wird erst durch eine gezielte Auswahl der einzelnen Komponenten in Art und Menge erreicht.

- 10 Kritisch ist weiterhin die mögliche Extraktion des Stabilisatorpaketes in gechlortem Wasser. Eine entsprechende Extraktionsbeständigkeit lässt sich nur erreichen, wenn die phenolische Komponente ein hohes Molekulargewicht mit einem hohen Schmelzpunkt vereinigt und die schwefelhaltige Komponente, der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator und der Metalldesaktivator große apolare Teilketten aufweisen.

- 15 Nicht zuletzt ist der Kristallinitätsgrad des vernetzten Rohres eine wichtige Größe, er ist wesentlich für die Zeitstandsfestigkeit.

- In der Regel werden nämlich durch Pfropfreaktion und Vernetzung der Kristallinitätsgrad des eingesetzten Polyethylens (PE) von beispielsweise 70% auf beispielsweise 65% reduziert, so dass Maßnahmen zu ergreifen sind, den Kristallinitätsgrad auf den anwendungsbezogenen Wert anzuheben. Dies geschieht erfindungsgemäß
20 auf den anwendungsbezogenen Wert anzuheben. Dies geschieht erfindungsgemäß durch einen Temperschritt bei Temperaturen von 70 – 95 °C, wobei der dafür erforderliche Zeitbedarf abhängt vom eingesetzten PE, der Reaktionsführung und der zu erreichenden Spezifikation.

- 25 Im Folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

- Komponente (A) der erfindungsgemäßen silanvernetzten Polyolefinrohre ist zu 100 Gewichtsanteilen in der Rezeptur enthalten und ist entweder ein Niederdruckpolyethylen (HDPE), hergestellt nach dem Ziegler- oder Phillipsverfahren, mit einem
30 Kristallinitätsgrad zwischen 60 und 80% und einer Dichte von 0,942 bis 0,965 g/cm³ oder ein Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE; 0,930 bis 0,942 g/cm³).

Komponente (B) ist eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel RSiX_3 (B1), einer radikalerzeugenden Komponente (B2) und einem Katalysator (B3). Das organische Silan RSiX_3 (B1) kann ein Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan sein. Die radikalerzeugende Komponente (B2) kann ein Alkylperoxid, Acylperoxid, Ketonperoxid, Hydroperoxid, Peroxocarbonat, Perester, Peroxoketal, Peroxooligomeres oder eine Azoverbindung sein. Besonders bevorzugt sind organische Alkylperoxide mit Halbwertszeiten von 0,1h bei Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ wie 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tert-butyl-peroxyiso-propyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tert-butylcumylperoxid. Der Katalysator (B3) kann Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnoxid, Zinnoctoat, Dibutylzinnmaleat oder Titanylacetonat sein. Der Gewichtsanteil der Komponente (B), bezogen auf Komponente (A) kann zwischen 0,1 und 5 Teilen betragen; besonders bevorzugt sind Gewichtsanteile zwischen 1 und 3 Teilen.

Komponente (C) ist eine Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4).

Der hochmolekulare phenolische Stabilisator (C1) mit hohem Schmelzpunkt ist ausgewählt aus der Gruppe 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurat, Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) isocyanurat, Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)triazin.

Die schwefelhaltige Komponente (C2) kann ein 5-Tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfid, 3-Tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl sulfid, Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat, Dilauryl 3,3'-thiodipropionat oder Ditetradecyl-3,3'-thiodipropionat sein.

- 5 -

Der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator (C3) kann ein Tris(nonylphenyl) phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit, 3,9-Bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro [5.5]undecan oder 3,9-Bis(2,4-dicumylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro [5.5]undecan sein.

Der Metalldesaktivator (C4) ist ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid oder 2,2'-Oxalyldiamidobis-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propinat) oder Oxalic bis(benzylidenehydrazid).

Ganz besonders bevorzugte Komponenten (C) sind 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol (C1), Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat (C2), Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (C3) und 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid (C4).

Der Gewichtsanteil der Komponente (C) bezogen auf Komponente (A) kann zwischen 0,1 und 5 Teilen betragen.

Den erfindungsgemäßen, chlorbeständigen Rohren können bis zu 20 Gewichtsanteile Zusätze, bezogen auf Komponente (A), in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Antistatika, bis zu 10 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 10 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 5 Gewichtsanteilen Treibmittel oder bis zu 5 Gewichtsanteilen UV-Stabilisatoren zugesetzt werden.

Infolge dieser Besonderheiten ist die Herstellung von silanvernetzten, chlorbeständigen Rohren nach dem Einstufen-Verfahren nicht naheliegend. Erst die gezielte Auswahl spezieller Stabilisatoren in Art und Menge und die darauf angepasste Rezeptur und Verfahrenstechnik erlauben die Herstellung nicht nur von Rohren mit üblichem Eigenschaftsbild, sondern führen sogar überraschender Weise zu einem überlegendem Eigenschaftsbild, wie in der Aufgabenstellung formuliert ist, insbesondere zu einer Beständigkeit gegen einen Chlorgehalt zwischen 0.1 und 5 ppm.

- 6 -

Die chlorbeständigen, silanvernetzten Polyolefinrohre werden nach dem Einstufen-Silan-Verfahren hergestellt, d.h. die Pfropfungsreaktion des Silans der Komponente (B1) auf das Polyolefin der Komponente (A) und die Formgebung laufen gleichzeitig in einem Verarbeitungsschritt ab. Zusätzlich zum – im Stand der Technik beschriebenen Monosilverfahren – kommt dabei eine Barrierschnecke zur effektiven Verteilung der flüssigen Komponenten vor dem Pfropfungsschritt und zur Vermeidung von Vorvernetzern zum Einsatz. Zusätzlich kann auch eine Schmelzepumpe eingesetzt werden.

10 Nach der Verarbeitung werden die Rohre in einer Vernetzungskammer in Wasserdampf-atmosphäre bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C so lange vernetzt, bis sich ein Vernetzungsgrad größer 60% einstellt. Daraufhin schließt sich fallweise ein Tempersschritt bei 70-95°C an, bis der je nach Anwendung gewünschte Kristallinitätsgrad erreicht ist.

15 Zeitstandsfestigkeitsprüfungen nach einem Tempersschritt zeigen aufgrund der erhöhten Kristallinität erhöhte Standzeiten der erfindungsgemäßen, chlorbeständigen Rohre.

20 Die Anwendungen der erfindungsgemäßen, vernetzten Rohre liegen vorzugsweise in den Bereichen Trinkwasserrohre und/oder Nutzwasserrohre mit und ohne Diffusions-sperrschicht.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird die vorliegende Erfindung exemplarisch verdeutlicht.

25

Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsanteilen bezogen auf 100 Gewichtsanteile der Komponente (A) angegeben und betragen in den folgenden Beispielen:

30

Beispiele

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Polyethylen Komponente (A)	100 [1]	100 [2]	100 [2]	100[1]
Komponente (B)	2.30 [3]	2.05 [3]	2.10 [3]	2.30 [3]
Komponente (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.49 (C1) [4] 0.15 (C2) [6] 0.19 (C3) [8] 0.12 (C4) [9]	0.53 (C1) [4] 0.16 (C2) [6] 0.21 (C3) [8] 0.13 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C1) [5] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]

	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel
Polyethylen Komponente (A)	100 [1]	100 [1]	100 [2]
Komponente (B)	2.30 [3]	2.30 [3]	1.95 [3]
Komponente (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [7] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.10 (C4) [9]	[10]

5

Erklärungen [1] bis [10] für die Komponenten (A), (B), (C1) bis (C4) für die Beispiele

- [1] Polyethylen mit einer Dichte $[g/cm^3]$ von 0,952 und MFI $[g/10min]$ von 5-7 (190°C/2.16kg)
- [2] Polyethylen mit einer Dichte $[g/cm^3]$ von 0,944 und MFI $[g/10min]$ von 4 (190°C/2.16kg)
- [3] Silan/Peroxid/Katalysatormischung: Viskosität $[mPasec]$ = 2.5 (bei 23°C); Dichte $[g/cm^3]$ = 0,969, farblose Flüssigkeit
- [4] 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Molekulargewicht $[g/mol]$ = 775
- [5] Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat); Molekulargewicht $[g/mol]$ = 1178
- [6] Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat; Molekulargewicht $[g/mol]$ = 683
- [7] 3-tert-Butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl sulfid; Molekulargewicht $[g/mol]$ = 358,5
- [8] Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit; Molekulargewicht $[g/mol]$ = 647
- [9] 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid; Molekulargewicht $[g/mol]$ = 552

[10] Stabilisator-MB: Vibatan PEX Antiox 02012, Zugabemenge 5 Teile

Beispiele 1-6:

- 5 In einem Einschneckenextruder mit Barrierschnecke und einer Dosiereinrichtung für das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch werden über die Dosierwaage das entsprechende Polyolefin (A) und die Stabilisator-Mischung (C) dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen und das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch (B) eindosiert und zum Rohr ausgeformt.
- 10 Die Anforderungen an ein chlorbeständiges Trinkwasserrohr in den USA sind in dem NSF Protokoll P171 (Ausgabe 1999) gelistet. Für eine praxisgerechte Beurteilung der Chlorbeständigkeit hat sich eine Kombination aus einem "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) Experiment und einer modifizierten Zeitstandsfestigkeitsprüfung bewährt.
- 15 Im DSC-Experiment lassen sich generell Oxidationsreaktionen von Kunststoffen beurteilen. Die OIT (Oxidative Induktionszeit) stellt ein Verfahren dar, bei dem eine Aussage über die Stabilität von Polyolefinrohren gegenüber oxidativem Angriff getroffen werden kann. Bei dem hier angewendeten statischen Verfahren (ASTM Norm
- 20 D3895) wird die Probe unter inerter Atmosphäre auf eine Temperatur von 210°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird gehalten. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird das Spülgas von inerter auf oxidative Atmosphäre gewechselt. Die exotherme Oxidationsreaktion tritt dann nach einer gewissen Zeit auf. Über die DSC-Experimente können feine Abstufungen des kritischen Reststabilisatorgehaltes in
- 25 den erfindungsgemäßen, chlorbeständigen, silanvernetzten Polyolefinrohren erfasst werden.
- Weiterhin wurde eine modifizierte Zeitstandsfestigkeitsprüfung als Vorprüfung herangezogen. Dabei werden die Rohrabschnitte in einer Länge größer 30 cm unter
- 30 Druck mit gechlortem Leitungswasser bei einem pH-Wert von 7 versetzt und einer Zeitstandsfestigkeitsprüfung bei Temperaturen 20°C, 95°C und 110°C und verschiedenen Drücken p [Nmm⁻²] unterworfen. Alle 8 Tage werden die Rohrabschnitte entnommen und bezüglich Chlorkonzentration und pH-Wert kontrolliert.
- Die nachfolgende Tabelle zeigt die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Rohre.

- 9 -

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Mittlerer Vernetzungsgrad in [%] gemäß ASTM F876-01	71.2	72.6	74.6	70.6
OIT 210°C [min]	73.3	105.7	119.3	91.0
Standzeit bei 95°C in Stunden p = 4.65-4.71*) mit Chlorwasser	>1660	>1660	>1660	>1660
Standzeit bei 110°C in Stunden p = 2.75-2.81*) mit Chlorwasser	>380	>380	>380	>380
Standzeit bei 20°C in Stunden p = 12.0-12.5*) mit Chlorwasser	>290	17.5	12.95	>290

	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel
Mittlerer Vernetzungsgrad in [%] gemäß ASTM F876-01	66.7	68.8	65.5
OIT 210°C [min]	80.0	74.4	41.9
Standzeit bei 95°C in Stunden p = 4.65-4.77*) mit Chlorwasser	>1660	>1660	0.52
Standzeit bei 110°C in Stunden p = 2.75-2.84*) mit Chlorwasser	>380	>380	>380
Standzeit bei 20°C in Stunden p = 12.0-12.5*) mit Chlorwasser	>290	290.3	5.33

*) p bedeutet Druckbereich in Nmm^{-2}

Patentansprüche

1. Silanvernetzte Polyolefinrohre für Anwendungen bei Trink- und/oder Nutzwasser, die beständig sind gegen einen Chlorgehalt zwischen 0.1 und 5 ppm, die nach dem Einstufen-Verfahren hergestellt sind und einen Mindestvernetzungsgrad von 60 % aufweisen.
- 5 2. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinzusammensetzung umfasst
- 10 (A) ein Polyolefin
(B) eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel RSiX_3 (B1) einer radikalerzeugenden Komponente (B2) und einem Katalysator (B3)
15 (C) einer Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4).
- 20 3. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe Niederdruckpolyethylen (HDPE) mit einem Kristallinitätsgrad zwischen 60 und 80% und einer Dichte von 0,942 bis 0,965 g/cm³ oder einem Polyethylen mittlerer Dichte von 0,930 bis 0,942 g/cm³ (MDPE).
- 25 4. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Silan der allgemeinen Formel RSiX_3 (B1) aus Komponente (B)

ausgewählt ist aus der Gruppe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan.

- 5 5. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) aus Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Alkylperoxid, Acylperoxid, Ketonperoxid, Hydroperoxid, Peroxocarbonat, Perester, Peroxoketal und/oder Peroxooligomere, insbesondere aus der Gruppe Alkylperoxid.
- 10 6. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) der Komponente (B) eine Azoverbindung ist.
- 15 7. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) der Komponente (B) ein organisches Alkylperoxid ist, das eine Halbwertszeit von 0.1 h bei Temperaturen > 80°C aufweist.
- 20 8. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Alkylperoxid ausgewählt ist aus der Gruppe 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tert-butyl-peroxyisopropyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tert-butylcumylperoxid.
- 25 9. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (B3) der Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnoxid, Zinnoctoat, Dibutylzinnmaleat oder Titanylacetonat.
- 30 10. Silanvernetztes Polyolefinrohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hochmolekulare phenolische Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-

hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, Pentaerythritol-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)triazin.

5

11. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltige Komponente (C2) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenylsulfid, 3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenylsulfid, Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat, Dilauryl-3,3'-thiodipropionat oder Ditetradecyl-3,3'-thiodipropionat.
12. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator (C3) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit, 3,9-Bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan oder 3,9-Bis(2,4-dicumylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.
13. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalldesaktivator (C4) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid oder 2,2'-Oxalyl-diamidobis-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) oder Oxalic bis(benzylidenhydrazid).
14. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Komponente (B), bezogen auf Komponente (A) zwischen 0,1 und 5 Teilen beträgt, insbesondere zwischen 1 und 3 Teilen.
15. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Komponente (C), bezogen auf Komponente (A) zwischen 0,1 und 5 Teilen beträgt.
16. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von bis zu 20 Gewichtsanteile Zusätze, bezogen auf Komponente

- 13 -

5 (A), in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Antistatika, bis zu 10 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 10 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 5 Gewichtsanteilen Treibmittel oder bis zu 5 Gewichtsanteilen UV-Stabilisatoren erfolgt.

10 17. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr einen Vernetzungsgrad im Bereich 60 bis 89%, insbesondere zwischen 65 und 75% aufweist.

15 18. Verfahren zur Herstellung eines silanvernetzten Polyolefinrohres nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Pfropfungsreaktion des Silans der Komponente (B1) auf das Polyolefin der Komponente (A), als auch die Formgebung in einem Verarbeitungsschritt gleichzeitig
20 ablaufen und dabei eine Barrierschnecke und/oder eine Schmelzepumpe zum Einsatz kommt, anschließend die Rohre in einer Vernetzungskammer in Wasserdampfatmosfera bei 80-100°C bis zu einem Vernetzungsgrad größer 60% gelagert werden und schließlich sich fallweise ein Tempersschritt bei Temperaturen zwischen 70 und 95 °C anschließt, bis der erwünschte, anwendungsbezogenen Kristallinitätsgrad erreicht ist.

25 19. Verwendung der silanvernetzten Rohre nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung von Trinkwasserrohren und/oder Nutzwasserrohren

Rehau, den 09.04.2003

dr.we-zh/e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K13/00 C08K5/5425 C08K5/14 C08K5/13 C08K5/372
C08K5/51 C08K5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 284 178 B1 (STACHOWIAK ROBERT S ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 2, line 38 - column 3, line 20 ---	1-19
Y	US 5 420 208 A (REID WILLIAM B) 30 May 1995 (1995-05-30) column 1, line 14 column 8, line 45 - line 47 ---	1-19
A	US 4 514 539 A (HATTRICH GEORGE A ET AL) 30 April 1985 (1985-04-30) example 1 ---	1-19
A	US 5 374 685 A (ASANUMA TADASHI ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) examples 3,9 -----	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2004

Date of mailing of the international search report

26/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6284178	B1	04-09-2001	NONE
US 5420208	A	30-05-1995	CA 2061146 A1 24-08-1992 EP 0501671 A2 02-09-1992 JP 3315715 B2 19-08-2002 JP 4320435 A 11-11-1992 KR 233694 B1 01-12-1999
US 4514539	A	30-04-1985	NONE
US 5374685	A	20-12-1994	CA 2042744 C 01-08-1995 DE 69123287 D1 09-01-1997 DE 69123287 T2 19-06-1997 EP 0457291 A2 21-11-1991 JP 3025553 B2 27-03-2000 JP 4348114 A 03-12-1992 KR 9400277 B1 14-01-1994 US 5373059 A 13-12-1994 US 5326824 A 05-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000532

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K13/00 C08K5/5425 C08K5/14 C08K5/13 C08K5/372
C08K5/51 C08K5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 284 178 B1 (STACHOWIAK ROBERT S ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 20 ---	1-19
Y	US 5 420 208 A (REID WILLIAM B) 30. Mai 1995 (1995-05-30) Spalte 1, Zeile 14 Spalte 8, Zeile 45 - Zeile 47 ---	1-19
A	US 4 514 539 A (HATTRICH GEORGE A ET AL) 30. April 1985 (1985-04-30) Beispiel 1 ---	1-19
A	US 5 374 685 A (ASANUMA TADASHI ET AL) 20. Dezember 1994 (1994-12-20) Beispiele 3,9 -----	1-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmidt, H

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6284178	B1	04-09-2001	KEINE		
US 5420208	A	30-05-1995	CA	2061146 A1	24-08-1992
			EP	0501671 A2	02-09-1992
			JP	3315715 B2	19-08-2002
			JP	4320435 A	11-11-1992
			KR	233694 B1	01-12-1999
US 4514539	A	30-04-1985	KEINE		
US 5374685	A	20-12-1994	CA	2042744 C	01-08-1995
			DE	69123287 D1	09-01-1997
			DE	69123287 T2	19-06-1997
			EP	0457291 A2	21-11-1991
			JP	3025553 B2	27-03-2000
			JP	4348114 A	03-12-1992
			KR	9400277 B1	14-01-1994
			US	5373059 A	13-12-1994
			US	5326824 A	05-07-1994